

Accession Nbr :

1992-251366 [31]

Sec. Acc. CPI :

C1992-112143

Title :

Water dilutable lacquer binder contg. condensn. prod. - from acrylate copolymer contg. carboxy gps. and acrylate copolymer contg. hydroxy gps.

Derwent Classes :

A14 A82 G02

Patent Assignee :

(VIAN) VIANOVA KUNSTHARZ AG

Inventor(s) :

DWORAK G; KRIESSMANN I; LUTTENBERGER J; WILFINGER W

Nbr of Patents :

8

Nbr of Countries :

11

Patent Number :

EP-496079 A2 19920729 DW1992-31 C09D-133/06 Ger 16p *

AP: 1991EP-0121525 19911216

DSR: BE DE ES FR GB IT NL SE

CA2058371 A 19920628 DW1992-37 C09D-133/06 Ger

AP: 1991CA-2058371 19911223

JP04304277 A 19921027 DW1992-49 C09D-133/10 11p

AP: 1991JP-0345611 19911226

AT9002637 A 19921115 DW1992-51 C09D-133/00

AP: 1990AT-0002637 19901227

AT-396244 B 19930515 DW1993-23 C09D-133/00

FD: AT9002637

AP: 1990AT-0002637 19901227

AT9100790 A 19930915 DW1993-41 C09D-133/00

FD: Add to AT-396244

AP: 1991AT-0000790 19910416

EP-496079 A3 19930203 DW1993-47 C09D-133/06

AP: 1991EP-0121525 19911216

AT-397508 B 19940315 DW1994-13 C09D-133/00

FD: Add to AT-396244; AT9100790

AP: 1991AT-0000790 19910416

Priority Details :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1991AT-0000790 19910416; 1990AT-0002637 19901227

Citations :

AT-328587 (Cat. D);
No-SR.Pub

IPC s :

C09D-133/06 C09D-133/10 C09D-133/14 C08F-006/22 C09D-133:14

Abstract :

EP-496079 A

In binder obtd. by partial condensation of a polycarboxy component with a polyhydroxy component followed by (partial) neutralisation of the COOH gps., (A) the polycarboxy component is 10-40 wt.%, w.r.t. solids, of an acrylate copolymer with acid value 70-240 (100-200) mg KOH/g, contg. (Aa) 57-90 wt.% of a 1-12C alkyl (meth) acrylate, with up to 50% opt. replaced by an aromatic vinyl cpd., pref. styrene, (Ab) 10-33% of an alpha, beta-ethylenically unsatd. carboxylic acid, pref. (meth)acrylic acid, (Ac) up to 2% of monomer with at least 2 reactive C=C bonds, (Ad) up to 2% of poly-functional chain break regulator of the polyol polythioglycol acid ester type, and (Ae) up to 8% of a copolymerisable monomer contg. F, and (B) the polyhydroxy component is 90-60% of an acrylate copolymer with OH value 90-250 (110-180) mg KOH/g and opt. an acid value of 10-30 mg KOH/g, contg. (Ba) 40-80% of a 1-12C alkyl (meth) acrylate, with up to 50% opt. replaced by an aromatic vinyl cpd., pref. styrene, (Bb) 20-60% of a mono-ester of (meth) acrylic acid with diols contg. a 2-4C alkylene gp. or a 6-12C oxyalkylene gp., (Bc) up to 2% of monomer with at least 2 reactive C=C bonds, (Bd) up to 2% of polyfunctional chain break regulator of the polyol polythioglycol acid ester type, (Be) up to 4% of copolymerisable monomer contg. F, and opt, (Bf) 1-5% of alpha, beta- ethylenically unsatd. carboxylic acid, pref. (meth)acrylic acid. Components (A) and/or (B) contain monomers (Ac) or (Bc) and/or a regulator (Ad) or (Bd) and/or a monomer contg. F2 (Ae) or (Be), and the amts. of (A) and (B) are such that the condensation prod. contains 0.5-2 wt.% of (Ac) or (Bc), 0.5-2% of (Ad) or (Bd) and 0.5-3.5% of (Ae) or (Be), and has acid value 30-65 mg KOH/g, OH value 70-150 mg KOH/g, and intrinsic viscosity 12-18 ml/g (13-16 ml/g) in CHCl₃ at 20 deg. C.

USE/ADVANTAGE - In water-dilutable covering lacquers with a low content of organic solvent aid. The lacquers are oven-drying top coats, e.g. for automobiles and electrical appts., esp. for use in the base coat/clear coat process for vehicles. the lacquers have little tendency to drip, have good flow, and give up solvent quickly. The resistance to yellowing and weathering of the baked film satisfies the requirements of industry, esp. the automobile industry 0.5 ((Dwg.0/0))

Manual Codes :

CPI: A04-F04 A04-F06E7 A10-E01 A10-E07 A12-B01E G02-A02C G02-A02C2 G02-A02C4

Update Basic :

1992-31

Update Equivalents :

1992-37; 1992-49; 1992-51; 1993-23; 1993-41; 1993-47; 1994-13

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 496 079 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91121525.9**

(61) Int. Cl. 5: **C09D 133/06, C09D 133/14,
//C08F6/22,(C09D133/06,
133:14)**

(22) Anmeldetag: **16.12.91**

(30) Priorität: **27.12.90 AT 2637/90
16.04.91 AT 790/91**

(71) Anmelder: **Vianova Kunstharz
Aktiengesellschaft**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.07.92 Patentblatt 92/31

(72) Erfinder: **Kriessmann, Ingo, Dr.
Hilmteichstrasse 75
A-8010 Graz(AT)
Erfinder: Wilfinger, Werner, Dr.
Händelstrasse 52
A-8042 Graz(AT)
Erfinder: Luttenberger, Johann
Haferfeldweg 14
A-8052 Graz(AT)
Erfinder: Dworak, Gert, Dr.
Dr. Robert Grafstrasse 25
A-8010 Graz(AT)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(54) Wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten.

(57) Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, die durch eine partielle Kondensation einer Polycarboxylkomponente mit einer Polyhydroxylkomponente und nachfolgende, zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erhalten wurden.

Neben (Meth)acrylsäurealkylestern, die anteilig durch aromatische Vinylverbindungen ersetzt sein können, α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Monoestern der (Meth)acrylsäure mit Diolen weisen die Kondensationsprodukte 0,5 bis 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen, wie z. B. Dioldi(meth)acrylate oder Divinylbenzol, 0,5 bis 2 Gew.-% Polyolpolythioglykolsäureester und 0,5 bis 3,5 Gew.-% Fluor enthaltende Monomere auf.

Die Lackbindemittel eignen sich besonders zur Formulierung von hochwertigen hitzhärtbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösmitteln.

EP 0 496 079 A2

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, sowie das Verfahren zur Herstellung dieser Bindemittel und deren Verwendung zur Formulierung von wasserverdünnbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösungsmitteln.

Wasserverdünnbare Bindemittel, die durch Mischung oder partielle Kondensation einer nach Neutralisation der Carboxylgruppen wasserlöslichen Polycarboxylkomponente mit einer harzartigen, im wesentlichen nicht wasserverdünnbaren Polyhydroxylkomponente erhalten werden, und die sich durch ein günstiges Viskositätsverhalten beim Verdünnen mit Wasser auszeichnen, werden in einer Reihe von Schutzrechten beansprucht, beispielsweise in den AT-PS 328 587, AT-PS 379 607, AT-PS 388 738 und AT-PS 388 382.

In der AT-PS 328 587 werden zwar Acrylatcopolymere als Kombinationspartner angegeben, doch sind auf Basis der dort beschriebenen üblichen Monomerenzusammensetzung keine in der Praxis brauchbaren Lacke formulierbar, da diese in ihren Applikationseigenschaften Nachteile aufweisen, wie die Tendenz zur Bläschenbildung und zum Abrinnen während des Einbrennvorgangs, selbst bei geringen Schichtstärken.

Es wurde nun gefunden, daß man durch eine selektive Auswahl der Monomerenzusammensetzung der Polycarboxylkomponente und der Polyhydroxylkomponente auch für den praktischen Einsatz geeignete Bindmittelsysteme auf Acrylatbasis erhält.

Die Erfindung betrifft demgemäß wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, die durch eine partielle Kondensation einer Polycarboxylkomponente mit einer Polyhydroxylkomponente und nachfolgende, zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erhalten wurden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß als

Polycarboxylkomponente (A) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, welches

(Aa) 57 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,

(Ab) 10 bis 33 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure, sowie

(Ac) bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,

(Ad) bis zu 2 Gew.-% mehrfunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester und

(Ae) bis zu 8 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Aa) bis (Ad) copolymerisierbare Monomere enthält, und als

Polyhydroxylkomponente (B) 90 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Hydroxylzahl von 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise von 110 bis 180 mg KOH/g, und gegebenenfalls mit einer Säurezahl von 10 bis 30 mg KOH/g, welches

(Ba) 40 bis 80 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,

(Bb) 20 bis 60 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche einen Alkylenrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Oxyalkylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen aufweisen, sowie

(Bc) bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,

(Bd) bis zu 2 Gew.-% mehrfunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester,

(Be) bis zu 4 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Ba) bis (Bd) copolymerisierbare Monomere und gegebenenfalls

(Bf) 1 bis 5 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure, enthält,

eingesetzt wurden, wobei mindestens eine der Komponenten (A) und (B) ein Monomer (Ac) bzw. (Bc) und/oder einen Regler (Ad) bzw. (Bd) und/oder ein Fluor aufweisendes Monomer (Ae) bzw. (Be) enthält und die Mengenverhältnisse für die Komponenten (A) und (B) so gewählt wurden, daß das Kondensationsprodukt

0,5 bis 2 Gew.-% Monomere (Ac) bzw. (Bc),

0,5 bis 2 Gew.-% Regler (Ad) bzw. (Bd)

und

0,5 bis 3,5 Gew.-% Fluor aufweisende Monomere (Ae) bzw. (Be)

enthält und eine Säurezahl von 30 bis 65 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 70 bis 150 mg KOH/g, sowie eine Grenzviskositätszahl von 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise von 13 bis 16 ml/g, gemessen in Chloroform/20 °C. aufweist.

Die Erfindung betrifft weiters das Verfahren zur Herstellung dieser Bindemittel und deren Verwendung

zur Formulierung von wasserverdünnbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösungsmitteln.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bindemittel ist es möglich, Lacke zu formulieren, die in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften, wie minimale Ablaufneigung, rasche Lösemittelabgabe und sehr 5 guter Verlauf, sowie in der Gilbungsbeständigkeit und Wetterfestigkeit der eingekochten Filme, den Anforderungen der Industrie, insbesonders der Automobilindustrie, sehr gut entsprechen.

Die Komponenten (A) und (B) werden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation hergestellt. Dabei werden die Monomere in den im Hauptanspruch angegebenen Mengenverhältnissen eingesetzt.

Als Monomerenkomponente (Aa) bzw. (Ba) werden (Meth)acrylsäureester von Alkanolen mit 1 bis 12 C-

10 Atomen, sowie gegebenenfalls anteilig, d. h. bis zu 50 Gew.-%. auch aromatische Vinylmonomere, insbesonders Styrol, verwendet.

Die Komponenten (Ab) bzw. (Bf) bestehen vorzugsweise aus Acryl- oder Methacrylsäure, doch können gegebenenfalls auch andere α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, eingesetzt werden.

15 Als Komponente (Bb) werden Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche 2 bis 4 C-Atome aufweisen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol bzw. die entsprechenden isomeren Verbindungen, eingesetzt. Weiters können auch Monoester von Ethergruppen enthaltenden Alkandiolen mit 6 bis 12 C-Atomen verwendet werden, beispielsweise Tri- oder entsprechende Polyethylenglykolmono(meth)acrylsäureester bzw. Di- oder entsprechende Polypropylenmono(meth)acrylsäureester.

20 Die Komponenten (Ac) bzw. (Bc) bestehen aus mehrfunktionellen copolymerisierbaren Monomeren, wie Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Divinylbenzol.

Als mehrfunktionelle Kettenabbruchregler (Ad) bzw. (Bd) werden Thioglykolsäureester, wie Pentaerythrittetra(thioglykolsäureester oder Glycerintrithioglykolsäureester, verwendet.

25 Als Fluor enthaltende Monomere für die Komponenten (Ae) bzw. (Be) werden bevorzugt Perfluoroctylethylmethacrylat oder ähnliche Monomere eingesetzt.

Für die erfindungsgemäßen Bindemittel muß die Polycarboxylkomponente (A) eine Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, aufweisen. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxykomponente (B) liegt zwischen 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 110 und 180 mg KOH/g, die Säurezahl gegebenenfalls zwischen 10 und 30 mg KOH/g.

30 Die Komponenten (A) und (B) werden in einem Verhältnis, bezogen auf Feststoffgehalt, zwischen 10:90 und 40:60 gemischt. Das Lösemittel der Polymerisate wird anschließend unter Vakuum weitgehend entfernt und soweit erforderlich, durch ein wassertolerantes, hochsiedendes Hilfslösungsmittel, wie Alkohole oder Glykolether, ersetzt. Die partielle Kondensation erfolgt bei 100 bis 150 °C, vorzugsweise bei 110 bis 130 °C, bis die Grenzviskositätszahl (gemessen in Chloroform/20 °C) auf 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise auf 13 bis 16

35 ml/g, angestiegen ist: Das Verhältnis der Grenzviskositätszahlen des Kondensationsproduktes zur Ausgangsmischung soll 1,1:1 bis 1,7:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 1,5:1, betragen. Nach Erreichen der Endwerte wird ein geeignetes Neutralisationsmittel, wie Ammoniak, sekundäre und tertiäre Amine oder Alkanolamine, zugegeben und der Ansatz mit deionisiertem Wasser auf den gewünschten Festkörpergehalt verdünnt.

In einer speziellen Ausführungsform wird dem weitgehend wasserfreien, gegebenenfalls partiell oder 40 vollständig neutralisierten Kondensationsprodukt aus den Komponenten (A) und (B) vor der Zugabe des gegebenenfalls noch erforderlichen Neutralisationsmittels und vor einer Verdünnung mit Wasser als Vernetzungskomponente (C) ein hydrophobes Aminoharz, vorzugsweise ein Melamin-Formaldehyd-Harz, in einem Anteil von 15 bis 35 Gew.-%., vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-%., bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Bindemittels, bei maximal 85 °C zugemischt und gründlich homogenisiert.

45 Durch diese Maßnahme können bei Lacken auf Basis derartiger Bindemittelkombinationen der Glanzgrad und die Wasserbeständigkeit der eingekochten Lackfilme noch weiter verbessert werden.

Die Auswahl der als Komponente (C) erfindungsgemäß eingesetzten hydrophoben Aminoharze erfolgt durch einen einfachen Verdünnbarkeitstest. Es sind Melaminharze, Benzoguanaminharze und Harnstoffharze geeignet, die in einer Mischung aus 25 Gew.-Teilen des Harzes in der Lieferform, 15 Gew.-Teilen

50 Ethylenglykolmonobutylether und 85 Gew.-Teilen Wasser bei Raumtemperatur spätestens 5 Minuten nach der Mischung eine stärkere Trübung oder Entmischung zeigen. Produkte dieser Art sind in großer Zahl im Handel erhältlich. Als brauchbar haben sich beispielsweise Melamin-Formaldehydkondensate, wie CYMEL® 1158/80, CYMEL® 254/80 (beide AMERICAN CYANAMID CO), VIAMIN® MF 514/60 (VIANOVA) oder MAPRENAL® MF 915/75 (HOECHST), erwiesen.

55 Die Formulierung von wasserverdünnbaren Lacken unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel und deren Applikation ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel sind für ofentrocknende Decklacke, wie Automobildecklacke, Elektrogerätelacke und ähnliche Anwendungsgebiete geeignet. Vor allem können sie auch zur Formulierung von

Klarlacken nach dem base-coat/clear-coat-Verfahren für die Autodecklackierung herangezogen werden. Von wesentlichem Vorteil ist die Möglichkeit, mit den erfundungsgemäßen Bindemitteln Lacke mit einem sehr niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösungsmitteln zu formulieren.

- Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle 5 Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soferne nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

Herstellung der in den Beispielen verwendeten Polycarboxylkomponenten (A) und Polyhydroxylkomponenten (B)

10

Die Copolymerivate wurden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation in Isopropanol entsprechend einem berechneten Festkörpergehalt von 50 Gew.-% für die Komponenten (A) bzw. 65 Gew.-% für die Komponenten (B) hergestellt. Mengenverhältnisse und Kennzahlen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Vergleichsbeispiele dienen ein Carboxylgruppen tragendes wasserverdünnbares Copolymerisat 15 (V₁) und eine Kombination von Acrylatcopolymersaten gemäß AT-PS 328 587 (V₂), deren Zusammensetzung ebenfalls in der Tabelle 1 beschrieben ist.

Beispiele 1 bis 10

20 Die Komponenten (A) und (B) werden in den in der Tabelle 2 angegebenen Mengenverhältnissen gemischt. Das Isopropanol wird unter Vakuum entfernt, bis der Festkörpergehalt des Ansatzes mindestens 95 Gew.-% beträgt. Nach Verdünnen des Ansatzes mit Dipropylenglycoldimethylether auf einen Festkörpergehalt von 85 bis 94 Gew.-%, wird bei 110 bis 120 °C kondensiert, bis die gewünschte Grenzviskositätszahl erreicht ist. Nach dem Ende der Kondensationsreaktion wird auf 95 °C gekühlt, mit Amin neutralisiert und 25 mit deionisiertem Wasser gut dispergiert.

Beispiele 11 und 12

30 Die Herstellung erfolgt gemäß den Beispielen 1 bis 10, doch wird nach der Neutralisation mit dem Amin die Komponente (C) zugemischt, wobei der Ansatz mindestens 10 Minuten bei maximal 85 °C homogenisiert und anschließend mit deionisiertem Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt eingestellt wird.

Die Kennzahlen für die Produkte gemäß den Beispielen und für die Vergleichsbeispiele finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.

35

40

45

50

55

Tabelle 1

				KOMPONENTE (A)			VERGLEICH (V2)		
		1	2	3	4	5	6		
5	(Aa) bzw. (Ab)	Ethylacrylat	12	18	-	-	19	20	
10		Butylacrylat	24	-	28	39	34	-	30
15		2-Ethylhexylacrylat	-	15	12	-	-	22	-
20		Methylmethacrylat	-	30	-	18	27	-	-
25		Butylmethacrylat	28	17	-	-	-	-	-
30		Styrol	15,5	-	33,5	12	-	24,5	25
35	(Ab) bzw. (Bf)	Acrylsäure	10	-	-	25	-	30	25
40		Methacrylsäure	-	16	24	-	30	-	-
45	(Bb)	2-Hydroxyethylacrylat	-	-	-	-	-	-	-
50		4-Hydroxybutylacrylat	-	-	-	-	-	-	-
		2-Hydroxyethylmethacrylat	-	-	-	-	-	-	-
		Tripropyenglykolmethacrylat	-	-	-	-	-	-	-
55	(Ac) bzw. (Bc)	Butandioildiacrylat	-	2	-	-	-	-	-
60		Hexandioildiacrylat	-	-	1	-	-	-	-
65		Trimethylopropantrimethacrylat	0,5	-	-	1	-	-	-
70		Divinylbenzol	-	-	-	-	2	-	-
75	(Ad) bzw. (Bd)	PTTGS 1)	2	-	1,5	1	-	-	-
80		GTTGS 2)	-	-	-	-	1	0,5	-
85	(Ae) bzw. (Be)	PFÖEMA 3)	8	2	-	4	6	4	-
90		Säurezahl mg KOH/g	78	104	156	194	195	233	194
95		Hydroxylzahl mg KOH/g	-	-	-	-	-	-	-
100		Grenzviskositätszahl ml/g (CHCl ₃ /20°C)	10,1	8,9	9,5	11,1	11,1	10,5	10,0

PTTGS 1) = Pentaerythrityltrithioglykolsäureester PFÖEMA 3) = Perfluoroctylethylmethacrylat

GTTGS 2) = Glycerintrithioglykolsäureester

Tabelle 1 Fortsetzung

5

		KOMPONENTE (B)											VERGLEICH	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	(V ₁)	(V ₂)
10	(Aa) Ethylacrylat	22	-	-	12	29	-	-	13	15	-	15	4	10
	Butylacrylat	33	-	24	26	-	21	-	-	23	-	23	36	25
	2-Ethylhexylacrylat	-	10	5	-	5	-	10	-	12	10	12	-	15
	Methylmethacrylat	-	19	15	14	-	25.5	-	32	24	-	22.5	25	22
15	Butylmethacrylat	-	33.5	-	-	21	-	42	-	-	39.5	-	-	-
	Styrol	18	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Ab) Acrylsäure bzw. (Bc)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	1.5	5	-
20	Methacrylsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Bb) 2-Hydroxyethylacrylat	24.5	-	-	-	33	8	58	51	-	38	-	25	-
	4-Hydroxybutylacrylat	-	34	-	-	-	40	7	-	24	7	24	-	-
	2-Hydroxyethylmethacrylat	-	-	-	37	31	-	-	-	-	-	-	-	28
25	Tripropenglykolethacrylat	-	-	-	-	15	9	-	-	-	-	-	-	-
	(Ac) Butandiolethacrylat bzw. (Bc)	-	2	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-
	Hexandiolethacrylat	-	-	-	-	-	1	-	1	-	-	-	-	-
	Trimethylolpropantri- methacrylat	0.5	-	-	-	2	-	-	-	1	-	1	1	-
30	Divinylbenzol	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Ad) PTGGS 1) bzw. (Bd)	2	-	1	-	-	0.5	2	-	1	2	1	1	-
	GTGGS 2)	-	1.5	-	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Ae) bzw. (Be) PFOEMA 3)	-	-	2	-	-	4	-	3	-	-	-	1	-
35	Saurezahl mg KOH/g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	12	69	-
	Hydroxyzahl mg OH/g	118	132	159	156	173	194	211	246	93	211	93	122	121
	Grenzviskosität ml/g (DCl ₃ /20°C)	3.2	9.0	12.5	11.1	11.3	10.9	12.8	10.3	9.7	12.0	10.4	13.5	11.5
	PTGGS 1) = Pentaerythrityltetraethoxyglykolsäureester GTGGS 2) = Glycidolmethacrylatester PFOEMA 3) = Perfluoroctylethylmethacrylat													

50

55

Tabelle 2 (alle Mengenangaben bezüglich sich auf Feststoffgehalt)

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	V ₁	V ₂													
Menge/Komponente A	40	A1	40	A3	35	A2	30	A5	25	A3	25	A4	15	A6	25	A4	25	A4	-	25	(V ₂)						
Menge/Komponente B	60	B1	60	B8	65	B4	65	B7	70	B5	75	B3	75	B6	75	B1	85	B2	75	B9	65	B10	75	B11	-	75	(V ₂)
Menge V ₁																	100	3)	-								
FK 1)	97,8	95,7	98,9	97,6	96,0	98,2	97,6	98,5	95,3	97,4	97,6	97,4	90,5	90,0	91,5	90,5	90,5	-	95,2								
FK 2)	89,5	89,0	93,5	90,0	91,0	89,0	91,0	90,0	91,5	90,5	91,5	90,5	90,0	90,0	91,5	90,5	90,5	-	88,0								
Kondensation, Stn./°C	5/115	5/115	3/115	3/115	3/110	4/110	4/115	3/110	4/115	4/115	5/115	5/115	5/115	5/115	5/115	5/110	5/110	-	5/120								
[η] ₄) der Mischung (M) des Kond.-Produkts (K) /[η] ₄) (K) / [η] ₄) (M)	9,2	10,4	10,8	11,5	11,0	12,1	10,6	8,7	9,5	10,0	12,0	10,4															
[η] ₄) /[η] ₄) (K) /[η] ₄) (M)	12,5	13,8	15,1	15,7	13,7	14,6	16,3	13,0	14,2	12,3	15,2	12,8															
Säurezahl mg KOH/g	31	63	37	37	59	39	39	49	35	49	38	49	38	49	38	49	38	49	49	49	49	49	49	49	49		
Hydroxylzahl mg KOH/g	71	148	101	13	121	120	146	89	112	70	137	70	122	90													
Neutralisationsmittel	TEA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	TEA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA			
Neutralisationsgrad (% der COOH-Gruppen)	110	70	90	80	90	80	80	100	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80			

1) Gew.-% Feststoffgehalt der Mischung nach der Entfernung des Isopropanols

2) Gew.-% Feststoffgehalt der Mischung nach der Zugabe von Diisopropylenglykoldimethylether

3) = Anlösung: 70%ig in Ethylenglykoldimethylether

4) Grenzviskositätzahl ml/g (CHCl₃/20°C)

TEA = Triethylamin

DMA = Dimethylmethanolamin

5
10
15
20
25
30
35
40
45

Tabelle 2 Fortsetzung

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	V_1	V_2
Menge/Komponente (C)											33	C1	33	C2
Verdünnung mit H ₂ O auf Gew.-% Feststoffgehalt/ Lieferform	38,5	40,2	41,2	40,6	40,2	44,6	39,7	38,0	36,2	39,2	40,6	40,4	28,2	40,1
pH-Wert der 10%igen Lösung (20°C)	9,1	7,2	7,8	7,7	7,3	7,9	7,7	7,5	8,3	7,4	7,9	8,4	8,8	7,9
<hr/>														
Zusammensetzung der Bindemittel														
Anteil 1 (Ac) _n (BC) Gew.-%	0,5	1,0	0,7	1,35	2,0	1,0	0,63	1,70	1,0	1,1	1,0	1,0	-	-
Anteil 1 (Ac) _n (BQ) Gew.-%	2,0	0,6	1,3	1,0	1,13	0,75	1,75	1,35	1,0	1,3	1,0	1,0	-	-
Anteil 1 (Ac) _n (Be) Gew.-%	3,2	1,8	0,7	0,7	1,8	1,5	3,0	1,0	0,6	1,0	0,7	1,0	0,8	-
Gew.-% organisches Lösemittel und Amin in Lieferform	6,9	7,8	5,1	6,4	6,9	7,9	6,2	6,8	5,2	6,5	7,8	8,8	13,8	7,9

(C1) Handelsprodukt CYMEL • 1158/80 (American Cyanamid Corp.)

(C2) Handelsprodukt MAPREVAL • MF 915/75 (Hoechst AG)

Prüfung der Bindemittel gemäß den Beispielen 1 bis 12 bzw. den Vergleichsbeispielen V_1 und V_2

Die erfindungsgemäßen Bindemittel wurden als Klarlacke in einem Metalleffekt-base-coat-clear-coat-System und als Weißlacke geprüft.

Die Rezepturen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt, wobei sich das Verhältnis der Kombination von Acrylatcopolymeraten bzw. des Acrylatcopolymerats V_1 zu Melaminharz auf den jeweiligen Feststoffgehalt bezieht.

Die Indices 1) bis 10) in den Tabellen 3 und 4 bedeuten:

- 55 1) Handelsübliches Melaminharz, mittelreaktiv, 85%ig in Wasser (Cymel ® 373, Cyanamid)
 2) Handelsübliches Silicon-Verlaufmittel für wasserverdünnbare Lacke (Additol ® XW 329, Hoechst)
 3) Handelsübliche Lichtschutzmittelkombination Benztriazol-UV-Absorber (Tinuin ® 1130, Ciba-Geigy) mit sterisch gehindertem Amin (Tinuin ® 292, Ciba-Geigy) im Verhältnis 1:1

- 4) Handelsüblicher Entschäumer auf Basis von Acetylendiolen (Surfinol ® E 104/50 %, Air-Products)
5) Vollentsalztes Wasser
6) Feststoffgehalt in Gew.-%
7) Der HS-Wert ist eine Maßzahl für den Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln und errechnet sich aus folgender Formel:

$$\text{HS-Wert} = \frac{\text{Gew.-\% Lack-Feststoffgehalt (LF)} \times 100}{\text{Gew.-\% LF} + \text{Gew.-\% Hilfslösemittel} + \text{Gew.-\% Amin}}$$

10 8) Auslaufzeit nach DIN 53211/23 °C in Sekunden

9) Gehalt an organischen Hilfslösemitteln und Amin in Gew.-%

10) Handelsübliches Titandioxid (Kronos ® CL 310, Kronos)

Die Lackansätze wurden mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,5 bis 9,0 eingestellt und mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit nach DIN 53211/23 °C von 27 bis 30 Sekunden verdünnt.

Die Applikation der Klarlacke erfolgte auf beschichtete Stahlbleche (Zinkphosphatierung, kathodisch abgeschiedener Elektrotauchlack (a), Füller (b), Metalleffekt-base-coat (c), wobei als (a) bis (c) in der Automobilindustrie eingesetzte Produkte verwendet wurden) durch Spritzen bei 23 °C und 60 % rel.

20 Luftfeuchtigkeit. Nach einer Abluftzeit von 10 Minuten und einer Vortrockenzeit von 10 Minuten bei 80 °C wurden die Lacke 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

Die Weißlacke wurden auf beschichtete Stahlbleche (Zinkphosphatierung, kathodisch abgeschiedener Elektrotauchlack (a), Füller (b), wobei als (a) und (b) in der Automobilindustrie eingesetzte Produkte verwendet wurden) in analoger Weise appliziert und eingebrannt.

25 Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt, die Indices (1) bis (4) bedeuten:

(1) gemessen mit einem Glanzmeßgerät der Marke Byk Type Colourgloss 2 bei einem Winkel von 60°

(2) Ein acetongetränkter Wattebausch wird auf den Lackfilm gelegt und die Zeit bis zur Erweichung des Films gemessen

(3) + : der Lackfilm ist nach einer Wasserlagerung bei 40 °C nach 240 Stunden unverändert

30 (+): der Lackfilm ist nach einer Wasserlagerung bei 40 °C nach 240 Stunden erweicht, er regeneriert sich jedoch nach ca. zwei Stunden Lagerung bei Raumtemperatur

(4) bei einem keilförmigen Lackauftrag (max. 60 µm, mind. 15 µm) wird ab der angegebenen Schichtstärke im eingebrannten Lackfilm eine Bläschenbildung bzw. ein Abrinnen festgestellt.

Alle Lackansätze auf Basis der erfundungsgemäß Bindemittel zeigen nach einer Lagerung von 3

35 Monaten bei Raumtemperatur bei einer Wiederholung der Prüfungen der Filmeigenschaften praktisch keine Veränderung der Ergebnisse.

40

45

50

55

Tabelle 3		Vergleichende Untersuchung verschiedener Beispiele der Lieferform													
	klar-lack	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	V ₁	V ₂
1		73,5													
2			65,4												
3				79,0											
4					74,8										
5						70,6									
6							71,4								
7								64,5							
8									79,9						
9										79,9					
10											72,3				
11												98,2			
12													97,9		
V ₁														79,0	
V ₂														65,3	
spedtrol : MF-Harz															
(1) Jammarz 1)	11,1	13,3	12,8	15,3	14,3	12,5	12,9	11,9	14,6	11,1	--	--	--	11,2	
(2) Laufmittel 2)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
(3) Lichtschutzmittel 3)	1,1	1,1	1,3	1,3	1,2	1,3	1,1	1,2	1,2	1,3	1,1	1,2	0,9	1,1	
(4) Tischständer 4)	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,4	0,5	
(5) 5)	13,6	19,5	6,0	7,7	13,1	13,9	20,8	6,2	3,5	14,5	--	--	--	8,3	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
rechner Rk 6)	39,3	39,1	45,3	45,2	42,2	43,8	38,1	42,1	43,0	39,6	41,4	41,2	32,9	39,0	
(Hart 7)	88,1	88,1	91,3	89,9	89,0	88,1	89,9	88,1	90,5	88,8	83,9	82,1	74,7	87,8	
Hart (20°C)	8,8	7,9	8,1	8,0	8,0	7,8	7,7	7,7	8,1	7,7	8,8	8,7	8,0	8,0	
skosität 8)	30	28	30	28	28	31	28	30	29	28	30	28	29	29	
1 + A im Lack 9)	5,3	5,3	4,3	5,1	5,2	4,3	5,7	4,5	5,0	6,7	7,1	11,1	5,4	5,4	

Tabelle 4

	Bindemittel aus Beispiel/ Lierform	Weiß- lack	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	V ₁	V ₂
V ₁		55,3	49,3	57,7	54,6	52,2	49,9	48,9	59,2	58,9	55,0	55,4		53,7
V ₂	Disperdroil: HF-Harz	75:25	70:30	75:25	70:30	70:30	70:30	70:30	75:25	70:30	75:25	70:30	70:30	70:30
Melaminharz 1)	8,4	10,0	9,3	11,2	10,6	11,2	9,8	8,8	10,7	10,9	7,8	8,4		
Titanoxid 10)	22,7	22,7	25,3	25,3	26,0	25,4	22,2	24,0	24,3	24,6	17,7	23,0		
Verlaufsmittel 2)	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1		
Entschaumer 4)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4		0,4
H ₂ O 5)	13,1	17,5	7,1	8,3	12,7	12,8	18,6	7,5	5,5	8,9	18,7	14,5		
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
berechneter RK 6)	51,5	51,3	57,4	57,4	54,3	57,6	50,3	54,3	55,1	55,8	40,1	52,0		
HS-Hart 7)	92,8	92,7	94,8	93,9	95,4	93,3	94,0	92,8	94,4	93,6	83,7	92,1		
pH-Hart (20°C)	8,6	7,7	7,9	7,8	7,8	7,6	7,5	7,5	7,9	8,3	7,8	7,5		
Viskosität 8)	35	35	35	33	33	33	36	35	35	33	34	34		
UH + A im Lack 9)	4,0	4,1	3,2	3,7	3,8	4,1	3,2	4,2	3,3	3,8	7,8	4,5		

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 5

	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Klarlack	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pendelhärte DIN 53157 in Sek.	180	150	150	143	150	142	160	142	120	135	175
Gitterschmitt (DIN 53 151)	1	0-1	0-1	0-1	1	0	1-2	0	0	1	0
Glanz (1)	85	82	90	85	87	82	89	82	84	83	90
Acetonbeständigkeit in Min. (2)	2	1	3	3	3	3	2	3	2	3	2
Wasserbeständigkeit (3)	(+)	+	(+)	(+)	+	+	+	+	(+)	+	(+)
Tendenz zur Bläschen- bildung um. (4)	35	38	38	37	39	42	42	38	42	40	40
Tendenz zum Abfallen um. (4)	40	41	40	42	45	45	45	41	42	42	42

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 6

weißlack	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ν_1	ν_2
Pendelhärte DIN 53157 in Sek.	170	145	145	138	145	137	155	137	115	128	149	155
Gitterschnitt (DIN 53 151)	1-2	1	1	1	1-2	0-1	2	1	1-2	1-2	1-2	1
Glanz (1)	79	77	86	80	83	77	83	77	80	78	71	66
Acetonbeständigkeit in Min. (2)	2	1	3	3	3	2	3	2	2	2	2	2
Wasserbeständigkeit (3)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Tendenz zur Bläschenbildung μm (4)	38	41	40	42	45	45	41	45	43	23	28	
Tendenz zum Atr. Innen μm (4)	40	41	42	42	45	45	41	42	42	28	28	

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, die durch eine partielle Kondensation einer Polycarboxylkomponente mit einer Polyhydroxylkomponente und nachfolgende zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erhalten wurden, dadurch gekennzeichnet, daß als

Polycarboxylkomponente (A) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, welches

(Aa) 57 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,

- (Ab) 10 bis 33 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)-acrylsäure, sowie
- (Ac) bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,
- (Ad) bis zu 2 Gew.-% mehrfunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester und
- 5 (Ae) bis zu 8 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Aa) bis (Ad) copolymerisierbare Monomere enthält, und als
- Polyhydroxylkomponente (B) 90 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Hydroxylzahl von 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise von 110 bis 180 mg KOH/g, und gegebenenfalls mit einer Säurezahl von 10 bis 30 mg KOH/g, welches
- 10 (Ba) 40 bis 80 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,
- 15 (Bb) 20 bis 60 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche einen Alkylenrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Oxyalkylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen aufweisen, sowie
- (Bc) bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,
- (Bd) bis zu 2 Gew.-% mehrfunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester,
- 20 (Be) bis zu 4 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Ba) bis (Bd) copolymerisierbare Monomere und gegebenenfalls
- (Bf) 1 bis 5 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)-acrylsäure,
- 25 enthält,
- eingesetzt wurden, wobei mindestens eine der Komponenten (A) und (B), ein Monomer (Ac) bzw. (Bc) und/oder einen Regler (Ad) bzw. (Bd) und/oder ein Fluor aufweisendes Monomer (Ae) bzw. (Bc) enthält und die Mengenverhältnisse für die Komponenten (A) und (B) so gewählt wurden, daß das Kondensationsprodukt
- 30 0,5 bis 2 Gew.-% Monomere (Ac) bzw. (Bc),
0,5 bis 2 Gew.-% Regler (Ad) bzw. (Bd)
und
35 0,5 bis 3,5 Gew.-% Fluor aufweisende Monomere (Ae) bzw. (Be)
enthält und eine Säurezahl von 30 bis 65 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 70 bis 150 mg KOH/g, sowie eine Grenzviskositätszahl von 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise von 13 bis 16 ml/g, gemessen in Chloroform/20 °C, aufweist.
- 40 2. Wasserverdünnbare Lackbindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt aus den Komponenten (A) und (B) gemäß Anspruch 1 als zugemischte Vernetzungskomponente (C) ein hydrophobes Aminoharz, vorzugsweise ein Melamin-Formaldehyd-Harz, in einem Anteil von 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Bindemittels, enthält.
- 45 3. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, die durch partielle Kondensation einer Polycarboxylkomponente mit einer Polyhydroxylkomponente und nachfolgende, zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 50 (A) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats als Polycarboxylkomponente (A) mit einer Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, welches in Form eines Lösungspolymerisats
- (Aa) 57 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,
- 55 (Ab) 10 bis 33 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)-acrylsäure, sowie

- (Ac) bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,
 (Ad) bis zu 2 Gew.-% mehrfunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester und
 (Ae) bis zu 8 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Aa) bis (Ad) copolymerisierbare Monomere
 5 enthält, mit
 (B) 90 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats als Polycarboxylkomponente (B) mit einer Hydroxylzahl von 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise von 110 bis 180 mg KOH/g, und gegebenenfalls mit einer Säurezahl von 10 bis 30 mg KOH/g, welches in Form eines Lösungspolymerisats
- 10 (Ba) 40 bis 80 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,
 (Bb) 20 bis 60 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche einen Alkylenrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Oxyalkylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen aufweisen, sowie
 15 (Bc) bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,
 (Bd) bis zu 2 Gew.-% mehrfunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester,
 (Be) bis zu 4 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Ba) bis (Bd) copolymerisierbare Monomere
 20 und gegebenenfalls
 (Bf) 1 bis 5 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure,
 enthält,
 25 wobei mindestens eine der Komponenten (A) und (B) ein Monomer (Ac) bzw. (Bc) und/oder einen Regler (Ad) bzw. (Bd) und/oder ein Fluor aufweisendes Monomer (Ae) bzw. (Be) enthält und die Mengenverhältnisse für die Komponenten (A) und (B) so gewählt werden, daß das Kondensationsprodukt
 0,5 bis 2 Gew.-% Monomere (Ac) bzw. (Bc),
 0,5 bis 2 Gew.-% Regler (Ad) bzw. (Bd)
 30 und
 0,5 bis 3,5 Gew.-% Fluor aufweisende Monomere (Ae) bzw. (Be)
 enthält,
 mischt, unter Vakuum das Lösemittel entfernt, bis der Feststoffgehalt des Ansatzes mindestens 95 Gew.-% beträgt, den Ansatz mit einem wassertoleranten, hochsiedenden Hilfslösemittel auf einen Feststoffgehalt von 85 bis 94 Gew.-% verdünnt und anschließend die Mischung bei 100 bis 150 °C, vorzugsweise bei 110 bis 130 °C, partiell kondensiert, bis die Grenzviskositätszahl (gemessen in Chloroform/20 °C) auf 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise auf 13 bis 16 ml/g, angestiegen ist und die Säurezahl 30 bis 65 mg KOH/g bzw. die Hydroxylzahl 70 bis 150 mg KOH/g erreicht hat, mit Ammoniak und/oder einem Amin und/oder Alkanolamin neutralisiert und gegebenenfalls mit deionisiertem Wasser verdünnt.
- 40
- 45 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (Ac) bzw. (Bc) Butandioldi(meth)acrylat und/oder Hexandioldi(meth)acrylat und/oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat und/oder Divinylbenzol einsetzt.
- 50 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (Ae) bzw. (Be) Perfluoroctylethylmethacrylat einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als hochsiedendes und sekundäre Hydroxylgruppen aufweisendes Hilfslösemittel Dipropylenglykolmonomethylether einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Grenzviskositätszahlen (gemessen in Chloroform/20 °C) des Kondensationsproduktes zur Ausgangsmischung 1,1:1 bis 1,7:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 1,5:1 beträgt.
- 55 8. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Lackbindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man dem weitgehend wasserfreien, gegebenenfalls partiell oder vollständig neutralisierten Kondensationsprodukt aus den Komponenten (A) und (B) vor der Zugabe des gegebenenfalls erforderlichen

EP 0 496 079 A2

Neutralisationsmittels und vor einer Verdünnung mit Wasser als Vernetzungskomponente (C) ein hydrophobes Aminoharz, vorzugsweise ein Melamin-Formaldehyd-Harz, in einem Anteil von 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des gesamten Bindemittels, bei maximal 85°C zumischt und gründlich homogenisiert.

- 5
9. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 3 bis 8 hergestellten Bindemittel zur Formulierung von wasserverdünnbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösungsmitteln.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55